

PCT/JP 03/11124

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

29.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 8月30日

RTOD 0 6 NOV 2003

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-253079

[ST. 10/C]:

[JP2002-253079]

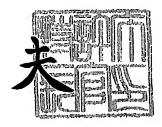
出 願 人
Applicant(s):

三井金属鉱業株式会社

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年10月24日

今井康



BEST AVAILABLE COFY

₹.

【書類名】

特許願

【整理番号】

DP02132

【提出日】

平成14年 8月30日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C04B 33/32

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社

総合研究所内

【氏名】

星野 和友

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社

総合研究所内

【氏名】

梶野 仁

【発明者】

【住所又は居所】

福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属鉱業株式会社

セラミックス事業部内

【氏名】

井筒 靖久

【発明者】

【住所又は居所】

福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属鉱業株式会社

セラミックス事業部内

【氏名】

堀内 幸士

【特許出願人】

【識別番号】

000006183

【住所又は居所】 東京都品川区大崎1丁目11番1号

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代表者】

宮村 眞平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003713

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 電子部品焼成用治具

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウムを含んで 成る中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを 特徴とする電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層/中間層/基材から 成る電子部品焼成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間層が焼 結助剤として1種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成 用治具。

【請求項2】 中間層に含まれる金属酸化物として、酸化イットリウムを除 く希土類酸化物、酸化ジルコニウムを除く遷移金属酸化物、及び酸化バリウムか ら選択される1種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムを含んで成ることを特徴 とする請求項1に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項3】 中間層に含まれる金属酸化物として、請求項2記載の酸化物群か ら選択される複合酸化物を用いることを特徴とする請求項1に記載の電子部品焼 成用治具。

【請求項4】 請求項2以外に中間層に含まれる不純物が5wt%以下であるこ とを特徴とする請求項1記載の電子部品焼成用治具。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

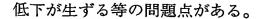
# 【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サー ミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品 焼成用治具に関する。

[0002]

# 【従来の技術】

電子部品焼成用治具として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成する セラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワーク が焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性



# [0003]

通常これらの電子部品焼成用治具の基材として、アルミナ系材料、アルミナームライト系材料、アルミナージルコニア系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アルミナームライトーコージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用されている。

# [0004]

またワークとの反応を防止するために、表面層にジルコニア(酸化ジルコニウム)を被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は低いが、該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。また治具を繰り返し使用する場合、表面のジルコニア層に含まれる粒子が脱落する耐脱粒性や耐摩耗性が低いと、電子部品に微粒子が混入し著しい問題となる。

# [0005]

更にジルコニアは略1100℃近傍で単斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化により、ジルコニアの被覆層が剥離したり、亀裂が発生して焼成する電子部品が基材の影響を受ける。

# [0006]

# 【発明が解決しようとする課題】

このような問題点を解決するために、ジルコニア表面層と基材の間に酸化アルミニウム (アルミナ) から成る中間層を存在させた電子部品焼成用治具が提案されている。しかしこの電子部品焼成用治具では、アルミナの焼結性が悪く、ジルコニア表面層と基材との中間層として十分な密着性を持たず、熱サイクルに伴うジルコニア表面層の膨張、収縮に伴う熱応力に抗して剥離を防止できないという欠点がある。

# [0007]

本発明は、従来のアルミナ中間層に代えて、各種特性特に耐剥離性及び強度等に優れた中間層を有する電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。



# 【課題を解決するための手段】

本発明は、基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウム(アルミナ)を 含んで成る中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成る ことを特徴とする電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層/中間層/基 材から成る電子部品焼成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間 層が焼結助剤として1種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする電子部 品焼成用治具である。

# [0009]

即ち、基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウムを含んで成る中間層、及 び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子 部品焼成用治具において、ジルコニア表面層/中間層/基材から成る電子部品焼 成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間層が焼結助剤として1 種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具である。

# [0010]

また、中間層に含まれる金属酸化物として、酸化イットリウムを除く希土類酸化 物、酸化ジルコニウムを除く遷移金属酸化物、及び酸化バリウムから選択される 1種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムを含んで成ることを特徴とする前記記 載の電子部品焼成用治具である。

# [0011]

また、中間層に含まれる金属酸化物として、前記記載の酸化物群から選択される 複合酸化物を用いることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

# $[0\ 0\ 1\ 2]$

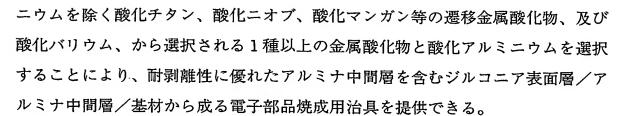
また、前記記載の金属酸化物以外に中間層に含まれる不純物が5 w t %以下であ ることを特徴とする前記記載の電子部品焼成用治具である。

# [0013]

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、アルミナ中間層に含まれる焼結助剤の金属酸化物として、酸化イッ トリウムを除く酸化セリウム、酸化ランタン等の希土類酸化物、及び酸化ジルコ

4/



# [0014]

本発明では1種類以上の金属酸化物を選択することにより、これらの酸化物が焼結助剤として作用し、また中間層の主成分としてアルミナと焼結助剤を含む2種類以上の酸化物間で反応が起こり、また一部には溶融して液相を形成し、ジルコニア表面層/アルミナ中間層、アルミナ中間層/基材間の耐剥離性を向上させ、またジルコニアーアルミナ粒子間やアルミナ粒子同士間の結合を強固にする。さらに液相を形成した焼結後にはこれらの反応生成物が結晶化することが望ましい。結晶化により電子部品を焼成する温度、例えば1300℃におけるアルミナ中間層の耐剥離性や耐亀裂進展性は良好に保たれる。

# [0015]

アルミナ中間層に含まれる金属酸化物としては複合酸化物の形で添加することができる。例えば酸化バリウムと酸化チタンの複合酸化物としてチタン酸バリウム複合酸化物を添加することができる。

# [0016]

また上記の金属酸化物以外にアルミナ中間層に含まれる不純物、例えば、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化ナトリウム、酸化珪素等は上記の金属酸化物との反応を促進する場合にも、より好ましくは1wt%、最大でも5wt%以下にすることが好ましい。

#### [0017]

これらの不純物が $5 \times 1 \%$ を越えると、過剰な焼結により表面層に亀裂が発生したり、また液相形成温度が低下し、電子部品の焼成温度、例えば1300 %でも液相が形成され、ジルコニア表面層/アルミナ中間層間又は中間層/基材間における耐剥離性が低下する。またこのように不純物が $5 \times 1 \%$ を越えて多くなると、アルミナ中間層の焼結後にガラス相が形成され易くなり、中間層の強度が低下する。

# [0018]

アルミナ中間層に添加する金属酸化物粒子の粒径は $0.1\mu m \sim 100\mu m$ を選択できるが、焼結助剤成分として添加する場合には $10\mu m$ 以下が望ましい。中間層を形成する主成分のアルミナ粒子の粒径はジルコニア表面層や基材とのマッチングに応じて適宜選択でき、通常は平均粒径 $1\sim 100\mu m$ であるが、粗粒と微粒の組み合わせや粒度分布の広い粒子を選択しても良い。

# [0019]

このような場合には微粒アルミナと添加した金属酸化物が反応し、焼結助剤として作用したり、液相を形成してアルミナ中間層の結合強度を高めることができる。

# [0020]

添加する金属酸化物の添加量は主成分であるアルミナ量に対して好ましくは 0 . 1 w t %から 2 0 w t %であり、これ以上添加量が増えると中間層に添加した元素がジルコニア表面層に拡散して、ジルコニア層に悪い影響を与えたり、また中間層にガラス相が形成されて耐剥離性が低下する等の問題が生ずる。

# [0021]

前記中間層は塗布-熱分解法、スプレー法及びディップコート法等により基材表面に形成できる。塗布-熱分解法は対応金属の硝酸塩等の金属塩水溶液を基材表面に塗布し熱分解により対応する金属酸化物に変換し基材表面に被覆する方法である。

#### [0022]

スプレー法は所定の粒径の金属酸化物粒子を溶媒に懸濁させてこの溶媒を基材表面に噴射しかつ溶媒を飛散させて金属酸化物を基材表面に被覆する方法である。 又ディップコート法は対応金属酸化物を溶解又は懸濁させた溶液に基材を浸して 金属酸化物を含有する液層を基材表面に形成しかつ乾燥して溶媒を除去して金属 酸化物層を形成する方法である。

#### [0023]

塗布ー熱分解法及びディップコート法は生成する金属酸化物粒子の粒径を調節 しにくく、所望の粒径分布の金属酸化物、例えば前述の粗粒子と微粒子から成る 金属酸化物の中間層を形成する場合には所定の粒径の金属酸化物粒子を直接噴霧するスプレー法によることが望ましい。

# [0024]

中間層の厚さは特に限定されないが、金属酸化物の微粒子のみで形成する場合は10~200  $\mu$  mが好ましく、各製造法における基材への金属や金属化合物の噴霧量又は金属や金属化合物の溶液の被覆量及び除去される溶媒量を考慮することにより、形成される中間層の厚さを任意に調節できる。

# [0025]

このようにして形成した中間層は高温焼成することにより、中間層に変換する。その焼成温度は実際に電子部品を焼成する温度より高い温度にして本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。通常の電子部品の焼成温度は1200~1400℃であるので、中間層焼成温度は1300~1600℃程度とすることが好ましい。なお中間層の焼成はジルコニア表面層を形成した後に該ジルコニア表面層の焼成と同時に行っても良く、それにより焼成工程の回数を減らすことができる。

### [0026]

このように形成される中間層上にジルコニア表面層を形成する。その製法は前記中間層と同様に、塗布-熱分解法、スプレー法及びディップコート法等がある

#### [0027]

このジルコニア層はランダムな粒径のジルコニアを焼成することにより形成しても良いが、前記中間層の場合と同様に粗粒子と微粒子を混合して、例えば平均粒径30~500 μmのジルコニア粗粒子と平均粒径0.1~10μmのジルコニア微粒子を混合して存在させると、気孔率の大きいジルコニア粗粒子により表面層に空隙が形成され、中間層による空隙形成能に加えてジルコニア表面層の空隙形成能によりジルコニア表面層と中間層との熱膨張率の差をより完全に吸収し緩和することができる。なおジルコニア表面層の場合も粗粒子は全体に対して90重量%以下とすることが望ましい。

## [0028]

又ジルコニア表面層の材質として具体的には未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア等が使用できるが、該ジルコニア表面層は電子部品と直接接触するため、該電子部品に悪影響を与えるものであってはならず、従ってイットリア、カルシア及びマグネシア等により部分安定化又は安定化させたジルコニア又はそれらの混合物を使用することが望ましい。

# [0029]

ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度上昇とともに、単斜晶系→ (~1170 ℃) →正方晶系→ (~2370℃) →立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材(安定化剤)を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。

# [0030]

使用する基材は通常のセラミックス系耐火物で良く、例えばアルミナ系、アルミナームライト系、アルミナームライトーコージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用される。

# [0031]

このような本発明により耐剥離性が向上した電子部品焼成用治具のよりよい理解のために、アルミナ中間層の模式図を図1に示す。図1に示されたように一部にはアルミナ粒子同士が焼結助剤と反応し、またアルミナと1種類以上の焼結助剤の反応により液相を介してアルミナ粒子同士が強固に結合される。またジルコニア表面層/アルミナ中間層の界面、及びアルミナ中間層/基材の界面が焼結助剤や液相を形成した焼結助剤を介して結合し、耐剥離性が著しく向上し、また表面亀裂の発生が抑制されたものと考えられる。

#### [0032]

#### 【発明の実施の形態】

本発明の電子部品焼成用材料の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は 本発明を限定するものではない。

#### [0033]

#### (実施例1)

基材として、シリカ成分が約10wt%までのアルミナームライト基材を

使用した。平均粒径が約40μmのアルミナ97wt%、平均粒径が1μmの酸 化バリウム5wt%を秤量し、さらにこの秤量物に対して不純物として酸化珪素 を 0. 5 w t %加え、ボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリ ビニルアルコールを加えてスラリーとした。

# [0034]

このスラリーを前記基材表面にスプレーコートし約100℃で乾燥した。次いで この中間層の表面にY203安定化Zr02表面層をスプレーコートし約100 ℃で乾燥した。この積層体を1500℃で2時間保持し、アルミナ中間層及びジ ルコニア表面層を作製した。得られた中間層及び表面層はそれぞれ、100及び  $150 \mu m$ であった。

# [0035]

この電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べるた め、該電子部品焼成用治具を、3時間かけて500℃から1300℃へ急熱し、 次いで3時間かけて1300℃から500℃へ急冷する熱サイクルを50回繰り 返した。50回の熱サイクルを繰り返した後、剥離の有無を調べ、またマイクロ スコープを用いて亀裂の発生を観察した。

#### [0036]

		Г						,	
製画限の 品数の有無	無い	悪し	觀	픨	無		御り	有り	
西製館性	子四回09	子宮園の5	子門回05	子質回os	三四回公子		16回	<u>=</u>	1回で数が 溶験
シルコニア級面層	Y203安定化Zr02	Y203安定化Zr02 +未安定化Zr02	Y203安定化2r02	Y203安定化2r02	Y203安定化Zr02 + 未安定化Zr02		Y203安定化2r02	Y203安定化Zr02 + 未安定化Zr02	Y203安定化Zr02 + 未安定化Zr02
不抵物 (wt%)	SiO2:0. 5%	ZnO:0. 5%							B1203:10%
金属磁化物 (wc%)	BaO:3%	BaTIO3:3%	La203:3% Nb205:1%	At2TiO5:5% CeO2:1%	TO2:2% Fe203:1% Ba0:2%			BaO;40%	
アルミナ中国暦 (wt%)	%16	%26	%96	94%	%S6		100%	.%09	100%
英語图		2	m	4	ιn	比較例		~	က

# [0037]

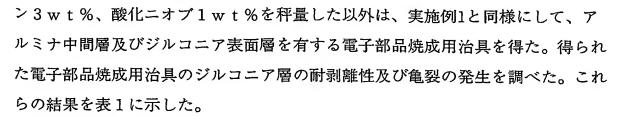
# (実施例2)

平均粒径が約 $40\mu$ mのアルミナ97wt%、平均粒径が $1\mu$ mのチタン酸バリウム5wt%を秤量し、さらにこの秤量物に対して不純物として酸化亜鉛を0. 5wt%加えた以外は実施例1と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表1に示した。

# [0038]

# (実施例3)

平均粒径が約40μmのアルミナ96wt%、平均粒径が1μmの酸化ランタ



# [0040]

## (実施例4)

平均粒径が約 $40\mu$ mのアルミナ94wt%、平均粒径が $1\mu$ mのチタン酸アルミ5wt%、酸化セリウム1wt%を秤量した以外は、実施例1と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表1に示した。

# [0041]

# (実施例5)

平均粒径が約 $40\mu$ mのアルミナ95wt%、平均粒径が $1\mu$ mの酸化チタン2wt%、酸化鉄1wt%、酸化バリウム2wt%を秤量した以外は、実施例1と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表1に示した。

## [0042]

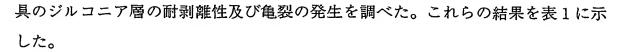
#### (比較例1)

平均粒径が約 $40\mu$ mのアルミナ100wt%を秤量した以外は、実施例1と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア中間層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表1に示した。

#### [0043]

#### (比較例2)

平均粒径が約 $40\mu$ mのアルミナ60wt%、平均粒径が $1\mu$ mの酸化バリウム 40wt%を秤量した以外は、実施例1と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア中間層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治



### [0044]

# (比較例3)

平均粒径が約 $40\mu$ mのアルミナ90wt%を秤量し、さらにこの秤量物に対して不純物として酸化ビスマスを10wt%加えた以外は、実施例1と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア中間層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表1に示した。

# [0045]

# 【発明の効果】

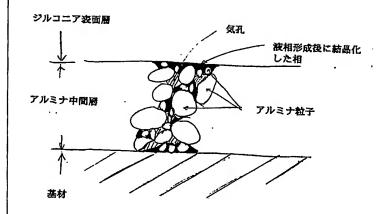
従来のアルミナ中間層に代えて、各種特性特に耐剥離性及び強度等に優れた中間層を有する電子部品焼成用治具を提供することができる。

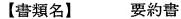
# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に関するアルミナ中間層の微細構造を示す模式図である。



【図1】





【要約】

【課題】 従来のアルミナ中間層に代えて、各種特性特に耐剥離性及び強度等に 優れた中間層を有する電子部品焼成用治具を提供する。

【解決手段】基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウムを含んで成る中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層/中間層/基材から成る電子部品焼成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間層が焼結助剤として1種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【選択図】 なし

# 特願2002-253079

# 出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

1999年 1月12日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎1丁目11番1号

氏 名 三井金属鉱業株式会社

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

□ OTHER: \_\_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.